



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08269241 A**(43) Date of publication of application: **15.10.96**

(51) Int. Cl

C08L 9/00
C08K 5/098
C08L 9/06
C08L 33/18

(21) Application number: **07079014**(22) Date of filing: **04.04.95**(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE**(72) Inventor: **KAWAMO TETSUJI**(54) **RUBBER COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a rubber composition which is made directly bondable to a general-purpose rubber without detriment to high hardness inherent in a rubber composition comprising a hydrogenated ethylenically unsaturated nitrile/conjugated diene copolymer rubber, zinc methacrylate and an organic peroxide.

CONSTITUTION: This rubber composition comprises 100 pts.wt. nitrile copolymer composition comprising a nitrile copolymer (i) comprising a polymer chain

essentially consisting of an ethylenically unsaturated nitrile and a conjugated diene and having a conjugated diene unit content of 30wt.% or below, 10-100 pts.wt., per 100 pts.wt. (i), zinc salt (ii) of methacrylic acid and/or its derivative and a polybutadiene (BR) and/or a styrene/butadiene copolymer rubber (SBR) (iii) each of which has a 1,2-vinyl bond content of the butadiene part of 45wt.% or above and used in such an amount that the ratio of the total of (i) and (ii) to (iii) is 90/10 to 10/90 by weight, and 0.5-10 pts.wt. organic peroxide (iv).

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-269241

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/00	L B K		C 0 8 L 9/00	L B K
C 0 8 K 5/098	K D B		C 0 8 K 5/098	K D B
C 0 8 L 9/06	L B D		C 0 8 L 9/06	L B D
33/18	L J N		33/18	L J N

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-79014

(22)出願日 平成7年(1995)4月4日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 川面 哲司

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

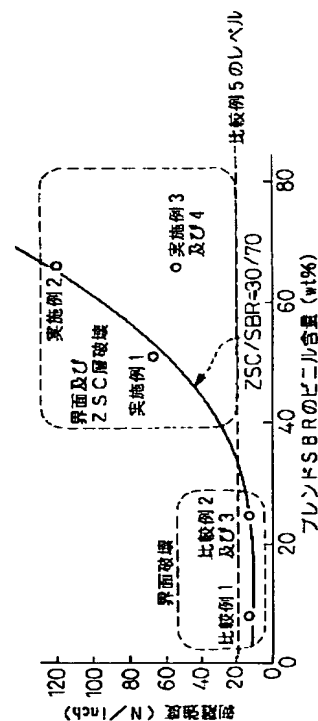
(54)【発明の名称】 ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 水素添加エチレン性不飽和ニトリル及び共役ジエン共重合体ゴム、メタクリル酸の亜鉛塩及び有機過酸化物からなるゴム組成物に固有の特性である高硬度を保持しつつ、汎用ゴムと直接接着ができるゴム組成物を提供する。

【構成】 (i) 少なくともエチレン性不飽和ニトリル及び共役ジエンから誘導された重合体鎖からなり、共役ジエン単位の含量が30重量%以下であるニトリル系共重合体ゴム、(ii) メタクリル酸及び／又はその誘導体の亜鉛塩を(i) 100重量部あたり10～100重量部、並びに(iii) ブタジエン部分の1, 2-ビニル結合量が45重量%以上のポリブタジエン(BR)及び／又はスチレンブタジエン共重合体ゴム(SBR)を、

(i) 及び(ii) の合計量／(iii)の重量比が90／10～10／90となる割合で含むニトリル系共重合体組成物100重量部に対し、(iv) 有機過酸化物0.5～10重量部を含んでなるゴム組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i) 少なくともエチレン性不飽和ニトリル及び共役ジエンから誘導された重合体鎖からなり、共役ジエン単位の含量が 30 重量%以下であるニトリル系共重合体ゴム、(ii) メタクリル酸及び／又はその誘導体の亜鉛塩を (i) 100 重量部あたり 10～100 重量部、並びに(iii) ブタジエン部分の 1, 2-ビニル結合量が 45 重量%以上のポリブタジエン (BR) 及び／又はスチレンブタジエン共重合体ゴム (SBR) を、(i) 及び (ii) の合計量／(iii)の重量比が 90/100～10/90 となる割合で含むニトリル系共重合体組成物 100 重量部に対し、(iv) 有機過酸化物 0.5～10 重量部を含んでなるゴム組成物。

【請求項 2】 前記ニトリル系共重合体ゴムの不飽和ニトリル単位の含量が共重合体重量当り 10～60 重量%である請求項 1 に記載のゴム組成物。

【請求項 3】 前記メタクリル酸又はその誘導体の亜鉛塩が (A) メタクリル酸又はその誘導体をメタクリル酸換算で 20～60 重量部と、(B) 亜鉛化合物とを酸化亜鉛換算で 10～60 重量部でかつ (A)／(B) (モル比) が 1/0.5～1/3 の割合で反応させて得たものである請求項 1 又は 2 に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えばタイヤのビードフィラー、トレッド、アンダートレッド、サイドトレッドなどや、各種動力伝達用ベルト、産業用ロールなどに有用な、高硬度で硫黄架橋性ジエン系ゴム組成物との直接接着が可能なゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種ジエン系ゴム、特に水素添加アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム (NBR) に、高強度、高硬度、高弾性率などの優れた強度特性を有するための、様々な分野における利用が期待されている。

【0003】 例えば、特開昭 63-22846 号公報には各種ジエン系ゴムにアクリル酸亜鉛及び硫黄を併用することが開示されており、特開昭 63-241045 号公報にはジエン系ゴムにアクリル酸金属塩を配合することが開示されており、特開平 2-36246 号公報には各種ゴムにメタクリル酸亜鉛を配合することが開示されており、また特開平 2-206629 号公報にはジエン系ゴムにアクリル酸金属塩を配合することが開示されている。更に、特開平 3-188138 号公報には水素添加 NBR などにメタクリル酸の亜鉛塩及び有機過酸化物を配合したタイヤ滑り止め装置用ゴム組成物が開示されている。

【0004】 しかしながら、これらのゴム組成物、特に水素添加 NBR にメタクリル酸の亜鉛塩及び有機過酸化物を配合したゴム組成物は硬度、強度、剛性、耐摩耗性などの機械的性質に優れたものの汎用のジエン系ゴムと

直接接着することが不可能であった。そのために、例えば特開平 5-185805 号公報には、前記水素添加 NBR 組成物の層に汎用のタイヤ構成ゴム構造物に IIR シート及び超高分子量ポリエチレンシートを接着層として用いることが提案されている。更に、特開平 5-186609 号公報には、前記水素添加 NBR 組成物とアクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム又はイソプレン・イソブレン共重合体ゴムを含む組成物とを硬化加硫せしめて直接接着一体化させてゴム・ゴム接着複合体とすることが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、水素添加したエチレン性不飽和ニトリル及び共役ジエン共重合体ゴム、メタクリル酸の亜鉛塩及び有機過酸化物からなるゴム組成物の有する固有の特性である高硬度を保持しながら、汎用ゴム、特にジエン系ゴムと直接接着することができるゴム組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、(i) 少なくともエチレン性不飽和ニトリル及び共役ジエンから誘導された重合体鎖からなり、共役ジエン単位の含量が 30 重量%以下であるニトリル系共重合体ゴム、(i) i) メタクリル酸及び／又はその誘導体の亜鉛塩を (i) 100 重量部あたり 10～100 重量部、並びに (iii) ブタジエン部分の 1, 2-ビニル結合量が 45 重量%以上のポリブタジエン (BR) 及び／又はスチレンブタジエン共重合体ゴム (SBR) を、(i) 及び (i) i) の合計量／(iii)の重量比が 90/100～10/90 となる割合で含むニトリル系共重合体組成物 100 重量部に対し、(iv) 有機過酸化物 0.5～10 重量部を含んでなるゴム組成物。が提供される。

【0007】 本発明に係るゴム組成物に配合される前記ニトリル系共重合体ゴムとしてはエチレン性不飽和ニトリル (例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、など) と共役ジエン (例えば 1, 3-ブタジエン、イソブレン、1, 3-ペンタジエンなど) とを常法に従って共重合した共重合体ゴムである。又は、共役ジエン単位の含量を低下させるために共役ジエン単位を水素化した共重合体ゴムであってもよい。更には前記エチレン性不飽和ニトリル及び共役ジエンと共重合可能な単量体、例えばビニル芳香族化合物、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸アルキルエステル、不飽和カルボン酸アルコキシアルキルエステル、不飽和カルボン酸フルオロアルキルエステルなどの少なくとも 1 種との多元共重合体ゴム及びこれらの共重合ゴム中の共役ジエン単位を水素化した共重合ゴムなどを挙げることができる。

【0008】 前記ニトリル系共重合体は共重合体中の不飽和ニトリル単位の含量が好ましくは 10～60 重量% (更に好ましくは 15～55 重量%) で共役ジエン単位

の含量が好ましくは30重量%以下（更に好ましくは25～0重量%）である。不飽和ニトリル単位含量が10重量%未満では耐油性が悪化する傾向にあり、逆に60重量%を超えると低温でのしなやかさがなくなり脆性破壊しやすくなる傾向にある。また共役ジエン単位が30重量%を超えると耐候性が悪化してしまうので好ましくない。

【0009】本発明に係るゴム組成物の第二の成分として配合されるポリブタジエン（BR）及び／又はスチレン・ブタジエン共重合体ゴム（SBR）は、ブタジエン部分の1,2-ビニル結合量が45重量%以上、好ましくは50～80重量%であることを除けば、従来ゴムとして汎用されている任意のBR又はSBR（乳化重合法及び溶液重合法のいずれによって得られたSBRも含む）を用いることができる。なお、SBR又はBRの1,2-ビニル結合量が45重量%未満ではジエン系ゴム材料との架橋接着性が不良となるので好ましくない。SBR及び／又はBRの配合量は前記ニトリル系共重合体ゴム（i）とメタクリル酸及び／又はその誘導体の亜鉛塩（ii）の合計量とSBR及び／又はBR（iii）との重量比で10/90～90/10である。この重量比が90/10を超えるとジエン系ゴム材料との架橋接着が不良となり、逆に10/90未満では動的弾性率E'が低下してしまうので好ましくない。

【0010】本発明に係るゴム組成物に第三成分として配合されるメタクリル酸又はその誘導体（例えばジメタクリル酸）の亜鉛塩を前記ニトリル系共重合体ゴム100重量部当り10～100重量部、好ましくは20～80重量部配合する。この配合量がこの範囲外では硬度などの前記ニトリル系共重合体ゴムなどの本来の性質が低下してしまうので好ましくない。このメタクリル酸又はその誘導体の亜鉛塩は系外又は系内でメタクリル酸又はその誘導体と亜鉛化合物とを反応させることによって得ることができる。即ち前記メタクリル酸又はその誘導体の亜鉛塩は（A）メタクリル酸又はその誘導体をメタクリル酸換算で20～60重量部、（B）亜鉛化合物とを酸化亜鉛換算で10～60重量部で、かつ（A）／（B）（モル比）が1/0.5～1/3の割合で反応させて得ることができる。前記メタクリル酸又はその誘導体及び前記亜鉛化合物が前記範囲外では硬度などの所望の性質が低下してしまうので好ましくない。なお前記（A）／（B）比は系内において架橋反応中にメタクリル酸亜鉛を生成させるのに最適である。前記亜鉛化合物としては、例えば酸化亜鉛、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛などを挙げることができる。

【0011】本発明のゴム組成物の第四成分として配合される有機過酸化物は、例えば特開平3-188138号公報に開示されているように、通常のゴムの過酸化物加硫に使用される任意の有機過酸化物を用いることがで

き、例えばジクミルパーオキサイド、ジー-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3,2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-モノ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、a, a'-ビス（t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル）ベンゼンなどの1種又はそれ以上が挙げられる。これらの有機過酸化物は前記ニトリル系共重合体組成物100重量部当り0.5～10重量部、好ましくは0.5～8重量部配合される。前記有機過酸化物の配合量が0.5重量部未満では架橋密度が小さくなり十分な強度が得られないので好ましくなく、また、10重量部を超えるとゴム材料として本来要求される伸びなどが小さくなり好ましくない。

【0012】本発明のゴム組成物には前記した必須成分に加えて、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、加工助剤、共架橋剤などの従来のゴム配合用に一般に使用されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で配合して製品とすることができる。これらの添加剤の配合量も一般的な量とすることができる。

【0013】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではないことは言うまでもない。

【0014】実施例1～4及び比較例1～5

表Iに示す配合内容（重量部）でそれぞれの成分を配合し、160℃で20分間加熱して架橋させ、それぞれの目的とする試験片を調製し、下記方法で各種試験を行い、その物性を測定した。得られた物性は表Iに示す通りである。

【0015】JIS硬度：

JIS K 6301に準拠して架橋条件160℃×20分で測定した。

【0016】動的弾性率：E'

東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメータを用い、静的歪み10%、動的歪み±2%、周波数20Hzで測定した。

【0017】剥離強度

ASTM D 3192-73に記載の天然ゴム基礎配合ゴム材料との加硫接着後の剥離強度をオートグラフで測定した。サンプルの形状は幅25mm、長さ15cmの短冊状試料で、片側を評価対象ゴム材料、もう一方を基礎配合のゴム材料とし、それらを未架橋状態で密着させた後、160℃×20分で架橋して測定した。剥離強度の測定はJIS K 6301に準拠して行った。

【0018】

【表1】

Best Available Copy

表I

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 4	実施例 4	比較例 5
SBR 1 ^{※1}	70	—	—	—	—	—	—	—	—
SBR 2 ^{※2}	—	70	—	—	—	—	—	—	—
SBR 3 ^{※3}	—	—	70	—	—	—	—	—	—
SBR 4 ^{※4}	—	—	—	70	—	—	—	—	—
SBR 5 ^{※5}	—	—	—	—	70	50	50	90	—
ニトリル系ゴム ^{※6}	30	30	30	30	30	50	—	10	100
天然ゴム ^{※7}	—	—	—	—	—	—	50	—	—
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5	5
共架橋剤 ^{※8}	3	3	3	3	3	3	3	3	3
有機過酸化物 ^{※9}	3	3	3	3	3	3	3	3	3
合 計 (PHR)	111	111	111	111	111	111	111	111	111
JIS硬度 架橋条件: 160°C×20分 B.L. JIS=A. 温度=室温									
ピーク	76	87.4	86.8	95.6	99.2	99.4	77	96.2	96.6
伸張型粘弾性: E' × 10 ⁴ 架橋条件: 160°C×20分 20Hz, 10±2%, 幅=5mm									
MPa (60°C)	8.21	19.13	17.94	48.65	68.56	103.95	9.11	27.8	91.43
剥離強度 (Lab) 架橋条件: 160°C×20分 クロスヘッド=50mm, チャート=20mm									
剥離強度 (N/cm)	12	12	12	67	120	54	17	54	19
剥離形態 (破壊場所)	界面	界面	界面	ゴム相	ゴム相	ゴム相	界面	ゴム相	界面

* 1 : St=18wt% Vn=8.2wt%
 * 2 : St=15wt% Vn=24.7wt%
 * 3 : St=25wt% Vn=24.8wt%
 * 4 : St=20wt% Vn=51.2wt%
 * 5 : St=14wt% Vn=66.2wt%

* 6 : 組成: 水素添加NBR組成物、結合ニトリル量=37%、水素添加率=89.8%
 (共役ジエン単位=6.3重量%) 酸化亜鉛含有量=20重量部、
 メタクリル酸含有量=20重量部
 * 7 : TTR 20 (Teck Bee Hang社製:Thailand)
 * 8 : トリメチロールプロパントリメタクリレート
 * 9 : 1,3-ビス(4-tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン

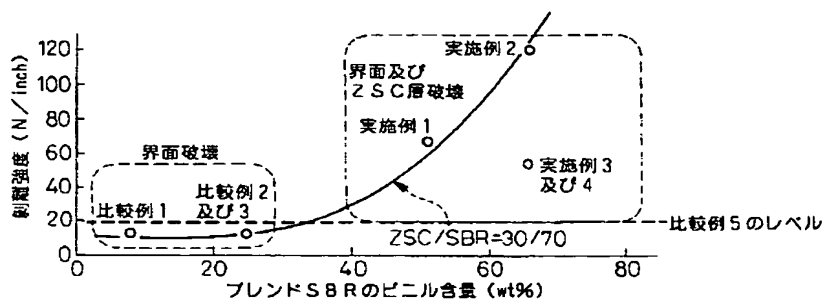
【0019】

【発明の効果】表I及び図1の結果から明らかなように、本発明に従った実施例1～4の組成物は比較例5 (ZSC単味)に比較して、硬度を低下させることなく、ゴム相との接着性に優れたゴム組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1～4の組成物及び比較例1～3及び5の組成物 (注:比較例4はZSCを含まない)の剥離強度とブレンドSBRのビニル含量との関係を示す図面である。

【図1】



Best Available Copy